

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-053787

(43)Date of publication of application : 28.02.1995

(51)Int.Cl.

C08L 23/02
C08K 3/22
C08K 3/38
H01B 3/00
H01B 3/44

(21)Application number : 05-205220

(71)Applicant : YAZAKI CORP

(22)Date of filing : 19.08.1993

(72)Inventor : KAWAI TAMIO
OTANI HIROBUMI

(54) FLAME-RETARDANT OLEFINIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition improved in flame retardancy without detriment to the wear resistance, strengths, elongation, etc., by adding manganese borate to a flameretardant olefinic resin composition prepared by mixing an olefinic resin with a metal hydroxide.

CONSTITUTION: This resin composition is produced by mixing an olefinic resin (A) such as a linear low-density polyethylene, or an ethylene/vinyl acetate vinyl copolymer with a metal hydroxide (B) (e.g. magnesium hydroxide) and manganese borate (C). The mixing ratio is suitably such that 100 pts.wt. component A is mixed with 40-120 pts.wt. component B and 5-50 pts.wt. component C. This composition may further contain zinc borate, ammonium polyphosphate, etc. Because this composition contains no halogen compound, it does not form any strongly noxious gas and does not cause environmental pollution even when a wire insulator made from the composition is burnt by fire.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.09.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2796924

[Date of registration] 03.07.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fire-resistant olefin system resin constituent which comes to blend manganese borate with the fire-resistant olefin system resin constituent which comes to mix a metal hydrate to olefin system resin.

[Claim 2] The fire-resistant olefin system resin constituent characterized by having carried out the 40 - 120 weight section and boric-acid zinc for the metal hydrate, and carrying out 5-50 weight section combination of 0 - 30 weight section and the manganese borate for 0 - 30 weight section and ammonium polyphosphate at the olefin system resin 100 weight section.

[Claim 3] The fire-resistant olefin system resin constituent according to claim 1 or 2 characterized by blending an ethylene-ethyl acrylate-maleic anhydride or maleic-anhydride graft polyolefine with the above-mentioned fire-resistant olefin system resin constituent.

[Claim 4] The above-mentioned olefin system resin is a fire-resistant olefin system resin constituent according to claim 1, 2, or 3 which are any one sort or two sorts or more of mixture of a straight chain-like low-density-polyethylene, super-low-density-polyethylene, and ethylene-alpha olefin copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-acrylic-acid copolymer, an ethylene-methacrylic-acid copolymer, an ethylene-ethyl-acrylate copolymer, high density polyethylene, and polypropylene.

[Claim 5] The above-mentioned metal hydrate is a fire-resistant olefin system resin constituent according to claim 1, 2, 3, or 4 which are any one sort or two sorts or more of mixture of a magnesium hydroxide, an aluminum hydroxide, and a calcium hydroxide.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the thermoplastics constituent used as an insulating material of the object for devices, and the electric wire for automobiles, and relates to the fire-resistant olefin system resin constituent which can improve fire retardancy and abrasion resistance, using the so-called non halo fire retardancy compound as an insulating material of the insulated wire of a thin meat system especially used for the object for devices, and automobiles.

[0002]

[Description of the Prior Art] It has come [in recent years / outstanding synthetic resin comes to be made cheaply and] to be used for all the products of general cargo articles for days, such as kitchen utensils, in respect of the goodness of endurance etc. in the ease of carrying out of shaping. If it will solidify if plasticity is presented with heating and this is cooled especially, and this is reheated, the thermoplastics constituent which presents plasticity again is used. Moreover, this thermoplastics constituent is used for the engineering-works sheet for subterranean laying under the ground from a place excellent in the water resisting property. On the other hand, this thermoplastics constituent is excellent in an electrical property, and since [that a dielectric constant is small] there is little dielectric loss, it is used for the insulated wire, the cable, etc. covered and formed on a conductor or insulated wire as an insulator or a sheath.

[0003] Conventionally, as a thermoplastics constituent, withstand voltage and insulation resistance are comparatively high, and many polyvinyl chloride resin constituents are used from the place where a production cost is low. Moreover, this polyvinyl chloride resin constituent is independently excellent in fire retardancy.

[0004] However, if it is in the conventional thermoplastics constituent using such a polyvinyl chloride resin constituent, for example an electric wire and a cable are burned in order to carry out incineration cast-away disposal, hydrogen chloride gas will occur from a polyvinyl chloride resin constituent. This hydrogen chloride gas is corrosive gas, and has the trouble of being harmful.

[0005] Then, the attempt which uses olefin system resin constituents, such as polyethylene, for the insulator of the electric wire and cables of the part which emits an elevated temperature, such as wire harness of an automobile, as an insulator which does not use a halogenide is made in recent years. Since this olefin system resin constituent does not have fire retardancy if it is independent, it mixes metal hydrates, such as a magnesium hydroxide, and is giving fire retardancy.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the insulator which made such an olefin system resin constituent the subject needs to mix metal hydrates, such as a magnesium hydroxide, so much, in order to acquire a fire-resistant advanced property. However, when metal hydrates, such as a magnesium hydroxide, are mixed so much, there is a problem that the abrasion resistance to a mechanical shock falls, and the amount of metal hydrates, such as a magnesium hydroxide which will be mixed if it is going to suppress wear-resistant lowering, must be lessened. However, if the loadings of metal hydrates, such as a magnesium hydroxide, are lessened, a fire-resistant advanced property cannot be acquired. For example, there is an insulator of the wire harness for automobiles etc., also when [that] emphasis must be put on fire retardancy rather than abrasion resistance, if it depends in activity eye. Also when the insulator which uses olefin system resin as a principal

component for this fire retardancy is used, in order to make it equivalent to the fire retardancy at the time of using the conventional polyvinyl chloride resin constituent for an insulator, metal hydrates, such as a magnesium hydroxide, must be mixed to olefin system resin at a large quantity. However, if the method of profit and a metal hydrate are blended with a large quantity for the same fire retardancy as a polyvinyl chloride resin constituent by olefin system resin, it has the trouble that abrasion resistance will fall remarkably.

[0007] This invention aims at offering the fire-resistant olefin system resin constituent which can give the fire retardancy of the conventional polyvinyl chloride resin constituent, and the fire retardancy more than equivalent, without reducing mechanical reinforcement and extensibility, without using olefin system resin as a principal component, and causing wear-resistant lowering excluding a halogenide.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, in the fire-resistant olefin system resin constituent of this invention, manganese borate is blended and constituted in the fire-resistant olefin system resin constituent which comes to mix a metal hydrate to olefin system resin.

[0009] And in order to attain the above-mentioned object, in the fire-resistant olefin system resin constituent of this invention, in the olefin system resin 100 weight section, the 40 - 120 weight section and boric-acid zinc are carried out for a metal hydrate, 5-50 weight section combination of 0 - 30 weight section and the manganese borate is carried out for 0 - 30 weight section and ammonium polyphosphate, and it constitutes.

[0010] Furthermore, it is desirable to blend an ethylene-ethyl acrylate-maleic anhydride or maleic-anhydride graft polyolefine with the above-mentioned fire-resistant olefin system resin constituent.

[0011] And the above-mentioned olefin system resin is good to constitute from any one sort or two sorts or more of mixture of a straight chain-like low-density-polyethylene, super-low-density-polyethylene, and ethylene-alpha olefin copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-acrylic-acid copolymer, an ethylene-methacrylic-acid copolymer, an ethylene-ethyl-acrylate copolymer, high density polyethylene, and polypropylene.

[0012] Furthermore, it is desirable to constitute the above-mentioned metal hydrate from any one sort or two sorts or more of mixture of a magnesium hydroxide, an aluminum hydroxide, and a calcium hydroxide.

[0013] In this invention, olefin system resin is olefin polymers, such as a straight chain-like low-density-polyethylene (L-LDPE), super-low-density-polyethylene (VLDPE), and ethylene-alpha olefin copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer (EVA), an ethylene-acrylic-acid copolymer, an ethylene-methacrylic-acid copolymer, an ethylene-ethyl-acrylate copolymer (EEA), high density polyethylene (HDPE), and polypropylene (PP). A metal hydrate is the inorganic flame retardant used for olefin system resin, and a magnesium hydroxide, an aluminum hydroxide, a calcium hydroxide, etc. are used. When olefin system resin stops being able to burn easily and burns by blending this metal hydrate with olefin system resin, it has the operation which is made to carbonize a cinder and gives firmness. The loadings of this metal hydrate were made into the 40 - 120 weight section because desired fire retardancy (inflammation is reduced within in 30 seconds by 45-degree dip combustion test) was not able to be acquired, and when the loadings of a metal hydrate are less than 40 weight sections, it is because lowering of a mechanical strength becomes large although there is no big change in fire retardancy even if the loadings of a metal hydrate exceed the 120 weight sections.

[0014] Boric-acid zinc is also used as a flame retarder of polyolefine. This boric-acid zinc has the operation which promotes work of a metal hydrate by blending in addition to a metal hydrate. when there are most loadings of a metal hydrate (120 weight sections), in order it is related to the loadings of ammonium polyphosphate to have made the loadings of this boric-acid zinc into 0 - 30 weight section, and to strengthen fire retardancy -- combination of boric-acid zinc -- not needing (0 weight section) -- when the loadings of a metal hydrate are stopped low, it blends corresponding to the loadings of ammonium polyphosphate. When combination of ammonium polyphosphate was made into 0 weight section, the peak required to acquire desired fire retardancy made the loadings of boric-acid zinc 30 weight sections.

[0015] This invention has the description at the point which blends manganese borate. This manganese borate found out having the operation which improves a mechanical strength and an antiwear characteristic while giving fire retardancy to olefin system resin as a result of research of this invention persons. That is, it found out that the loadings of the metal hydrate blended with olefin system resin could be lessened by blending manganese borate with olefin system resin. Having made combination of this manganese borate into 5 - 50 weight section When the loadings of manganese borate are less than 5 weight sections, it is because the loadings of a metal hydrate are decreased, so desired fire retardancy (inflammation is reduced within in 30 seconds by 45-degree dip combustion test) cannot be acquired. Even if fire-resistant improvement not being found even if the loadings of manganese borate exceed 50 weight sections, and the loadings of manganese borate exceed 50 weight sections, it is because the loadings of a metal hydrate cannot be lessened any more.

[0016] If fire retardancy can be improved highly and ammonium polyphosphate is blended rather than the case where ammonium polyphosphate will not be blended if ammonium polyphosphate is blended in addition to this manganese borate in addition to manganese borate, even if it will decrease the loadings of metal hydrates, such as a magnesium hydroxide, that fire retardancy can be kept advanced. This is considered to be because it to have the operation which intercepts a bonnet and an insulator front face for an insulator front face from oxygen by generating gas when the phosphoric acid of ammonium polyphosphate uses for an electric wire in response to the time of combustion.

[0017] when there are most loadings of a metal hydrate (120 weight sections), in order it is related to the loadings of boric-acid zinc to have made the loadings of this ammonium polyphosphate into 0 - 30 weight section, and to strengthen fire retardancy -- combination of ammonium polyphosphate -- not needing (0 weight section) -- when the loadings of a metal hydrate are stopped low, it blends corresponding to the loadings of boric-acid zinc. When combination of boric-acid zinc was made into 0 weight section, the peak required to acquire desired fire retardancy made the loadings of ammonium polyphosphate 30 weight sections.

[0018] In addition, if needed, in order to improve physical properties, such as reinforcement nature, extensibility, fire retardancy, and cold resistance, an ethylene-ethyl acrylate-maleic anhydride or maleic-anhydride graft polyolefine is blended.

[0019]

[Function] Since manganese borate is blended and constituted in the fire-resistant olefin system resin constituent which comes to mix a metal hydrate to olefin system resin, Even if it reduces the amount of the metal hydrate blended with olefin system resin for improvement in fire retardancy rather than the conventional fire-resistant olefin system resin constituent The fire retardancy of the conventional polyvinyl chloride resin constituent and the fire retardancy more than equivalent can be given, and, moreover, abrasion resistance can be improved rather than the conventional fire-resistant olefin system resin constituent. Moreover, since the halogenide is not added by the fire-resistant olefin system resin constituent constituted by blending manganese borate with the fire-resistant olefin system resin constituent which comes to mix a metal hydrate to olefin system resin, when it is used for the insulator of an electric wire, even if a fire arises and an insulator burns, powerful toxic gas is not generated in it and an environment is not polluted to it.

[0020] And what is necessary is to carry out the 40 - 120 weight section and boric-acid zinc for a metal hydrate, and just to carry out 5-50 weight section combination of 0 - 30 weight section and the manganese borate for 0 - 30 weight section and ammonium polyphosphate at the olefin system resin 100 weight section, in order to acquire such effectiveness. Furthermore, abrasion resistance can be improved rather than the conventional fire-resistant olefin system resin constituent by blending an ethylene-ethyl acrylate-maleic anhydride or maleic-anhydride graft polyolefine with the fire-resistant olefin system resin constituent which comes to blend a metal hydrate and manganese borate with olefin system resin.

[0021]

[Example] Hereafter, the concrete example of the fire-resistant olefin system resin constituent concerning this invention is explained as compared with the example of a comparison, and the conventional example.

Example 1 this example The straight chain-like low-density-polyethylene (L-LDPE, melt index 2.1, consistency 0.920) 50 weight section, As opposed to the ethylene-acrylic-acid copolymer (melt index

0.4, EAcot.10%) 50 weight section Maleic-anhydride graft polyolefine Five weight sections, a magnesium hydroxide (Specifically, it is the Mitsubishi Kasei Corp. make Nova tech AP520H) (Specifically, it is consonance chemistry incorporated company make Kuisma 5A) The 120 weight sections and the manganese borate (specifically manganese borate by Kikuchi coloring matter incorporated company) 5 weight section are blended.

[0022] Example 2 this example blends the magnesium-hydroxide (specifically, it is consonance chemistry incorporated company make Kuisma 5A) 80 weight section, the ammonium polyphosphate (specifically, it is Sumitomo Chemical Co., Ltd. make Sumisafe P) 10 weight section, and the manganese borate (specifically manganese borate by Kikuchi coloring matter incorporated company) 5 weight section to the straight chain-like low-density-polyethylene (L-LDPE, melt index 2.1, consistency 0.920) 100 weight section.

[0023] Example 3 this example blends the magnesium-hydroxide (specifically, it is consonance chemistry incorporated company make Kuisma 5A) 80 weight section, the ammonium polyphosphate (specifically, it is Sumitomo Chemical Co., Ltd. make Sumisafe P) 5 weight section, and the manganese borate (specifically manganese borate by Kikuchi coloring matter incorporated company) 10 weight section to the ethylene-acrylic-acid copolymer (melt index 0.4, EAcot.10%) 100 weight section.

[0024] Example 4 this example receives the straight chain-like low-density-polyethylene (L-LDPE, melt index 2.1, consistency 0.920) 100 weight section. Maleic-anhydride graft polyolefine Ten weight sections, a magnesium hydroxide (Specifically, it is the Mitsubishi Kasei Corp. make Nova tech AP520H) The 100 weight sections, boric-acid zinc (Specifically, it is consonance chemistry incorporated company make Kuisma 5A) Ten weight sections, ammonium polyphosphate (Specifically, it is the Mizusawa chemistry incorporated company make FRC-600) (Specifically, it is the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make Sumisafe P) Five weight sections and the manganese borate (specifically manganese borate by Kikuchi coloring matter incorporated company) 10 weight section are blended.

[0025] Example 5 this example The straight chain-like low-density-polyethylene (L-LDPE, melt index 2.1, consistency 0.920) 50 weight section, As opposed to the ethylene-acrylic-acid copolymer (melt index 0.4, EAcot.10%) 20 weight section and the high-density-polyethylene (HDPE, melt index 0.3, consistency 0.954) 10 weight section Maleic-anhydride graft polyolefine Ten weight sections, a magnesium hydroxide (Specifically, it is the Mitsubishi Kasei Corp. make Nova tech AP520H) (Specifically, it is consonance chemistry incorporated company make Kuisma 5A) The 100 weight sections, the ammonium polyphosphate (specifically, it is Sumitomo Chemical Co., Ltd. make Sumisafe P) 30 weight section, and the manganese borate (specifically manganese borate by Kikuchi coloring matter incorporated company) 15 weight section are blended.

[0026] Example 6 this example The straight chain-like low-density-polyethylene (L-LDPE, melt index 2.1, consistency 0.920) 50 weight section, As opposed to the ethylene-vinylacetate copolymer (EVA, melt index 1.0, VAcot.33%) 50 weight section Maleic-anhydride graft polyolefine Three weight sections, a magnesium hydroxide (Specifically, it is the Mitsubishi Kasei Corp. make Nova tech AP520H) (Specifically, it is consonance chemistry incorporated company make Kuisma 5A) 80 weight sections, the boric-acid zinc (specifically FRC[by Mizusawa chemistry incorporated company]- 600) 30 weight section, and the manganese borate (specifically manganese borate by Kikuchi coloring matter incorporated company) 15 weight section are blended.

[0027] Example 7 this example The straight chain-like low-density-polyethylene (L-LDPE, melt index 2.1, consistency 0.920) 50 weight section, As opposed to the ethylene-vinylacetate copolymer (EVA, melt index 1.0, VAcot.33%) 50 weight section Maleic-anhydride graft polyolefine Three weight sections, a magnesium hydroxide (Specifically, it is the Mitsubishi Kasei Corp. make Nova tech AP520H) 80 weight sections, ammonium polyphosphate (Specifically, it is consonance chemistry incorporated company make Kuisma 5A) (Specifically, it is the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make Sumisafe P) 20 weight sections and the manganese borate (specifically manganese borate by Kikuchi coloring matter incorporated company) 25 weight section are blended.

[0028] Example 8 this example The straight chain-like low-density-polyethylene (L-LDPE, melt index 2.1, consistency 0.920) 40 weight section, As opposed to the high-density-polyethylene (HDPE, melt index 0.3, consistency 0.954) 30 weight section Maleic-anhydride graft polyolefine 30

weight sections, a magnesium hydroxide (Specifically, it is the Mitsubishi Kasei Corp. make Nova tech AP520H) (Specifically, it is consonance chemistry incorporated company make Kuisma 5A) 40 weight sections and the manganese borate (specifically manganese borate by Kikuchi coloring matter incorporated company) 50 weight section are blended.

[0029] The example 1 of example of comparison 1 comparison The straight chain-like low-density-polyethylene (L-LDPE, melt index 2.1, consistency 0.920) 50 weight section, As opposed to the ethylene-acrylic-acid copolymer (melt index 0.4, EAcot.10%) 20 weight section and the high-density-polyethylene (HDPE, melt index 0.3, consistency 0.954) 10 weight section Maleic-anhydride graft polyolefine Ten weight sections, a magnesium hydroxide (Specifically, it is the Mitsubishi Kasei Corp. make Nova tech AP520H) The 130 weight sections, boric-acid zinc (Specifically, it is consonance chemistry incorporated company make Kuisma 5A) 35 weight sections, ammonium polyphosphate (Specifically, it is the Mizusawa chemistry incorporated company make FRC-600) ((P) Specifically Sumisafe by Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 35 weight sections and the manganese borate (specifically manganese borate by Kikuchi coloring matter incorporated company) 55 weight section are blended.

[0030] The example 2 of example of comparison 2 comparison blends the magnesium-hydroxide (specifically, it is consonance chemistry incorporated company make Kuisma 5A) 130 weight section, the ammonium polyphosphate (specifically, it is Sumitomo Chemical Co., Ltd. make Sumisafe P) 35 weight section, and the manganese borate (specifically manganese borate by Kikuchi coloring matter incorporated company) 10 weight section to the straight chain-like low-density-polyethylene (L-LDPE, melt index 2.1, consistency 0.920) 100 weight section.

[0031] The example 3 of example of comparison 3 comparison blends the magnesium-hydroxide (specifically, it is consonance chemistry incorporated company make Kuisma 5A) 30 weight section and the manganese borate (specifically manganese borate by Kikuchi coloring matter incorporated company) 3 weight section to the ethylene-acrylic-acid copolymer (melt index 0.4, EAcot.10%) 100 weight section.

[0032] The conventional example 1 conventional example 1 blends the maleic-anhydride graft polyolefine (specifically, it is Mitsubishi Kasei Corp. make nova tech AP520H) 10 weight section and the magnesium-hydroxide (specifically, it is consonance chemistry incorporated company make Kuisma 5A) 150 weight section to the straight chain-like low-density-polyethylene (L-LDPE, melt index 2.1, consistency 0.920) 100 weight section.

[0033] The conventional example 2 conventional example 2 The straight chain-like low-density-polyethylene (L-LDPE, melt index 2.1, consistency 0.920) 50 weight section, As opposed to the ethylene-acrylic-acid copolymer (melt index 0.4, EAcot.10%) 50 weight section Maleic-anhydride graft polyolefine Five weight sections, a magnesium hydroxide (Specifically, it is the Mitsubishi Kasei Corp. make Nova tech AP520H) (Specifically, it is consonance chemistry incorporated company make Kuisma 5A) The 120 weight sections and the boric-acid zinc (specifically, it is Mizusawa chemistry incorporated company make FRC-600) 10 weight section are blended.

[0034] The conventional example 3 conventional example 3 blends the maleic-anhydride graft polyolefine (specifically, it is Mitsubishi Kasei Corp. make nova tech AP520H) 3 weight section and the magnesium-hydroxide (specifically, it is consonance chemistry incorporated company make Kuisma 5A) 80 weight section to the straight chain-like low-density-polyethylene (L-LDPE, melt index 2.1, consistency 0.920) 50 weight section and the ethylene-vinylacetate copolymer (EVA, melt index 1.0, VAcot.33%) 50 weight section.

[0035] The conventional example 4 conventional example 4 blends the magnesium-hydroxide (specifically, it is consonance chemistry incorporated company make Kuisma 5A) 135 weight section to the straight chain-like low-density-polyethylene (L-LDPE, melt index 2.1, consistency 0.920) 70 weight section and the high-density-polyethylene (HDPE, melt index 0.3, consistency 0.954) 30 weight section.

[0036] About each of a fire-resistant olefin system resin constituent based on these examples Create the press sheet of 1.0mm thickness and tensile strength (MPa) and elongation (%) are measured. Moreover, each of a fire-resistant olefin system resin constituent based on these examples was covered on the electric wire as an insulator of 0.4mm thickness, the low voltage cable for automobile for automobiles (AV line) was created, and the fire retardancy (resolution time amount) by a scrape

trial and 45-degree dip combustion test was measured. The comparison result is shown in a table 1. [0037] moreover, about each of the fire-resistant olefin system resin constituent based on these examples of a comparison, and the fire-resistant olefin system resin constituent based on the conventional example Create the press sheet of 1.0mm thickness and tensile strength (MPa) and elongation (%) are measured. Moreover, each of a fire-resistant olefin system resin constituent based on the example of these comparisons and the conventional example was covered on the electric wire as an insulator of 0.4mm thickness, the low voltage cable for automobile for automobiles (AV line) was created, and the fire retardancy (resolution time amount) by a scrape trial and 45-degree dip combustion test was measured. The comparison result is shown in a table 2.

[0038] Table 1

項 目	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
直鎖状低密度ポリエチレン	50	100	—	100	50	50	50	40
エチレン—アクリル酸共重合体	50	—	100	—	20	—	—	—
エチレン—酢酸ビニル共重合体	—	—	—	—	—	—	50	—
高密度ポリエチレン	—	—	—	—	10	50	—	30
無水マレイン酸グラフトポリエチレン	5	—	—	10	10	3	3	30
水酸化マグネシウム	120	80	80	100	100	80	80	40
ホウ酸亜鉛	—	—	—	10	—	30	—	—
ポリリン酸アンモニウム	—	10	5	5	30	—	20	—
ホウ酸マンガン	5	5	10	10	15	15	25	50
引張強さ (MPa)	13.0	16.0	14.5	12.0	11.0	12.0	12.5	15.0
伸び (%)	250	370	380	300	350	350	400	400
スクレープ試験 (回) 7N	330	360	370	350	330	330	360	320
45° 傾斜燃焼試験 (秒)	15	12	15	9	5	13	10	20

単 位 : 重 量 部

項 目	従 来 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
直鎖状低密度ポリエチレン	100	50	50	70	50	100	—
エチレン—アクリル酸共重合体	—	50	—	—	20	—	100
エチレン—酢酸ビニル共重合体	—	—	50	—	—	—	—
高密度ポリエチレン	—	—	—	30	10	—	—
無水マレイン酸グラフトポリエチレン	10	5	3	—	10	—	—
水酸化マグネシウム	150	120	80	135	130	130	30
ホウ酸亜鉛	—	10	—	—	35	—	—
ポリリン酸アンモニウム	—	—	—	5	35	35	—
ホウ酸マンガン	—	—	—	—	55	10	3
引張強さ (MPa)	9.5	13.0	15.5	8.5	5.0	3.0	17.0
伸び (%)	125	250	430	105	10	15	430
スクレープ試験 (回) 7N	180	335	380	100	5	8	400
45° 傾斜磨耗試験 (秒)	10	40	50	15	1	4	50

単 位: 重 量 部

Table 2

The tensile strength (MPa) in this table 1 and a table 2 shows whether it can lengthen, when it pulls by what force (MPa). That is, this tensile strength shows a mechanical strength. Moreover, the elongation in a table 1 and a table 2 (%) shows the elongation condition pulled and extended by the fixed force. The desired value of tensile strength (MPa) is 10 or more MPas, and the desired value of elongation (%) is 125% or more.

[0039] The scrape trial in this table 1 and a table 2 is performed in the **** way shown in drawing 1. That is, support immobilization of the sample 1 cut off to 750mm is carried out at the support fastener 3 in which it is prepared on the base 2. This support fastener 3 is touched in the metal plunger 4 on the insulator of the sample 1 by which support immobilization was carried out, a 100mm reciprocating motion is carried out for this metal plunger 4 with the speed for /50 to 60 times, and the reciprocating motion of the metal plunger 4 is repeated and is performed until the head of the metal plunger 4 tears an insulator and contacts a conductor. The $\phi 0.45 \times 0.01$ mm ball 5 which used the G sort tungsten carbide of No. 2 specified to JIS-H and 5501 (cemented carbide) is attached at the head of this metal plunger 4. Moreover, the 7 Ns (714g) spindle 6 is attached in the back end of the metal plunger 4. Therefore, with the speed for /, while [mm / 100] reciprocating, the 7 Ns (714g) load has spent 50 to 60 times for the metal plunger 4 to the ball 5 at the head of the metal plunger 4.

[0040] Moreover, the conductor 11 and the metal plunger 4 of an end of a sample 1 by which support immobilization was carried out are connected to the support fastener 3 through the energization measuring instrument 7. This energization measuring instrument 7 detects the event of wearing the insulator of a sample 1, and the ball 5 at the head of the metal plunger 4 tearing an insulator, and contacting a conductor with the reciprocating motion of the ball 5 at the head of the metal plunger 4,

by carrying out a 100mm reciprocating motion for the metal plunger 4 with the speed for /50 to 60 times, imposing a 7 Ns (714g) load for the insulator top of a sample 1. Therefore, the wear characteristic test of the insulator of a sample 1 repeats ***** of the metal plunger 4 with the speed for /50 to 60 times, performs it until the ball 5 at the head of the metal plunger 4 tears the insulator of a sample 1 and contacts the conductor 11 of a sample 1, and it is performed by measuring the count of a round trip of the event of a ball 5 contacting a conductor 11. After this scrape trial performs one measurement about one sample 1, this sample 1 is moved 100mm, and it is made to rotate 90 degrees clockwise, and fixes, the same trial is performed again, same actuation is performed again, and it performs examining again 4 times. That is, it measures 4 times to one sample 1, and considers as the measured value of the sample concerned with the lowest value of each measured value. All measurement results carry out a 100mm reciprocating motion for the ball 5 at the head of the metal plunger 4 with the speed for /50 to 60 times, make a round trip 1 time, and have expressed it as the count of a round trip of the event of wearing an insulator out and a ball 5 contacting the conductor 11 of a sample 1.

[0041] Moreover, on the basis of the fire-resistant trial of Japanese Industrial Standards JISC 3005, 45-degree dip combustion test in a table 1 and a table 2 makes 45 degrees of samples incline, and is performed. That is, if make 45 degrees of samples with a die length of about 300mm extracted from the finished product (low voltage cable for automobile for automobiles covered and created on the electric wire as an insulator of 0.4mm thickness) incline, and they are maintained, the head of a reducing flame is applied until a sample starts combustion within in 30 seconds to the fault edge down side of a sample and combustion is started as shown in drawing 2, flame will be removed calmly and extent of combustion of a subsequent sample will be investigated. That is, after removing flame calmly, time amount until combustion of the sample which began to burn independently is completed (resolution) is investigated. That is, time amount until it reduces inflammation by leaving automatically the sample which once began to burn independently shows the fire retardancy of a sample, and shows that fire retardancy is so high that time amount until it reduces inflammation is short.

[0042] The desired value (value of standard at the time of using a polyvinyl chloride resin constituent as an insulator) of scrape-proof nature is 300 times, and after the desired value (value of standard at the time of using a polyvinyl chloride resin constituent as an insulator) of 45-degree dip combustion test removes flame calmly, time amount until it reduces inflammation is less than 30 secs.

[0043] The fire retardancy according [accord / tensile strength / in 250 - 400% and scrape-proof nature / 11.0 - 16.0MPa / elongation] to 300 - 370 times and 45-degree dip combustion test in the example 1 of a table 1 - an example 8 has all exceeded desired value with 5 - 20 seconds. on the other hand, about tensile strength, as for the example 1 of a comparison - the example 3 of a comparison, the example 3 of a comparison exceeds 17.0MPa(s) and desired value (10MPa) -- **** -- the example 1 of a comparison and the example 2 of a comparison are much less all than desired value with 5.0MPa(s) and 3.0MPa. about elongation, the example 3 of a comparison exceeds 430% and desired value (125%) -- **** -- the example 1 of a comparison and the example 2 of a comparison are much less all than desired value with 10% and 15%. moreover, about scrape-proof nature, the example 3 of a comparison exceeds 400 times and desired value (300 times) -- **** -- the example 1 of a comparison and the example 2 of a comparison are all remarkably less than desired value with 5 times and 8 times. about the fire retardancy by 45-degree dip combustion test, the example 1 of a comparison and the example 2 of a comparison exceed 1 second, 4 seconds, and desired value (less than 30 seconds) -- **** -- the example 3 of a comparison is less than 50 seconds or more and desired value. moreover, about tensile strength, as for the conventional example 1 - the conventional example 4, the conventional example 2 exceeds 13.0MPa(s) and desired value (10MPa) -- **** -- the conventional example 1, the conventional example 3, and the conventional example 4 are all less than desired value with 9.5MPa(s), 5.5MPa, and 8.5MPa. about elongation, the conventional example 1 - the conventional example 3 exceed 125%, 250%, 430%, and desired value (125%) -- **** -- the conventional example 4 is less than 105% and desired value. about scrape-proof nature, the conventional example 2 and the conventional example 3 exceed 380, a time, and desired value (300 times) 335 times -- **** -- the conventional example 1 and the conventional

example 4 are all remarkably less than desired value with 180 times and 100 times. about the fire retardancy by 45-degree dip combustion test, the conventional example 1 and the conventional example 4 exceed 10 seconds, 15 seconds, and desired value (less than 30 seconds) -- **** -- the conventional example 2 and the conventional example 3 are less than 40 seconds, 50 seconds or more, and desired value.

[0044] If an example 1 is compared with the conventional example 2, it is only differing in that the conventional example's 2 carries out 10 weight sections combination of the boric-acid zinc, and the component presentation has not blended manganese borate at all to an example's 1 carrying out 5 weight sections combination of the manganese borate, and having not blended boric-acid zinc at all, and other component presentations are completely the same. If the test result of this example 1 and the conventional example 2 is seen, an example 1 and the conventional example 2 of tensile strength are the same as that of 13.0MPa(s), and the result as 250% with same example 1 and conventional example 2 has come out of elongation.

[0045] Moreover, an example 1 is 330 times and, as for scrape-proof nature, shows the value as 335 times with the almost same conventional example 2. That is, in a mechanical strength, it can be said that it both has equivalent reinforcement. Moreover, in the fire-resistant result [according to / 45 degree dip combustion test], the conventional example 2 is 40 seconds to an example 1 being 15 seconds. That is, in fire retardancy, it turns out that the example 1 is raising the effectiveness of remarkable fire-resistant improvement as compared with the conventional example 2. And for this fire-resistant improvement, that manganese borate is acting greatly can understand clearly from having not blended manganese borate with the conventional example 2 at all.

[0046] A comparison of an example 2 and an example 3 understands an operation of ammonium polyphosphate. Namely, for an example 2, an example 3 is [ammonium polyphosphate] the amount of the one half of an example 2 to the ammonium polyphosphate 10 weight section and carrying out manganese borate 5 weight section combination, and, as for the example 2 and the example 3, manganese borate is blended in the example twice the amount of two. When the test result of this example 2 and an example 3 is seen, although examples 2 are 16.0MPa(s) and have become 10 or more MPas the example 3 serves as 14.5MPa(s) and are [MPas] both the desired value of tensile strength (MPa), as for tensile strength, it turns out that the direction of an example 2 has tensile strength. Moreover, although an example 2 is 370%, the example 3 has become 380% and elongation has 125% or more which is both the desired value of elongation (%), it is understood that the example 3 is [elongation] better a little. Furthermore, it turns out [whose scrape-proof nature an example 2 is 360 times, and shows the value as 370 times with the almost same example 3 and is both the desired value of scrape-proof nature] that it is over 300 times far. That is, in a mechanical strength, it can be said that it both has equivalent reinforcement. Next, to an example 2 being 12 seconds, the example 3 is 15 seconds and the fire-resistant result [according to / 45 degree dip combustion test] has fully cleared less than 30 seconds which is the desired value of 45-degree dip combustion test. From the comparison of this example 2 and an example 3, by blending ammonium polyphosphate shows that tensile strength and fire retardancy can be improved and elongation and scrape-proof nature can be raised by blending manganese borate.

[0047] If an example 3 is compared with an example 4, an example 3 and an example 4 have the the same loadings of ammonium polyphosphate and manganese borate, and an example 4 will make [many] the loadings of the magnesium hydroxide which is a metal hydrate, and will blend anhydrous arene acid graft polyethylene and boric-acid zinc. although the fire retardancy of an example 4 by 45-degree dip combustion test will improve substantially as compared with an example 3 if the test result of this example 3 and an example 4 is seen -- both tensile strength elongation and scrape-proof nature -- although -- although it is over desired value, it turns out that lowering is caused rather than the example 3.

[0048] If an example 5 is compared with an example 6, an example 5 will carry out 30 weight sections combination of the boric-acid zinc to being what carries out 30 weight sections combination of the ammonium polyphosphate without blending boric-acid zinc without an example's 6 blending ammonium polyphosphate. Moreover, the example 5 of loadings of the magnesium hydroxide which is the metal hydrate of an example 5 and an example 6 is more than the example 6. although the fire retardancy according [the direction of an example 6] to 45-degree dip combustion test is inferior to

an example 5 when the test result of this example 5 and an example 6 is seen -- both tensile strength elongation and scrape-proof nature -- although -- it won. It turns out that it has the operation whose addition of ammonium polyphosphate improves a mechanical strength from this.

[0049] If an example 7 and an example 8 are seen, when manganese borate will be blended with 25 weight sections, 50 weight sections, and a large quantity, it turns out that tensile strength is changing with 12.5MPa(s) to 15.0MPa(s). And although elongation is 400%, there has an example 7 and an example 8 has [an example 7 and an example 8] a difference between some [320 times and] 360 times as for scrape-proof nature, this difference is understood to be what is depended on an example 7 having addition of ammonium polyphosphate. On the other hand, although the example 8 differs from 20 seconds to an example 7 being 10 seconds in the fire retardancy by 45-degree dip combustion test, this difference is based on the difference of the loadings (80 weight sections) of the magnesium hydroxide which is the metal hydrate blended with an example 7, and the loadings (40 weight sections) of the magnesium hydroxide which is the metal hydrate blended with an example 8. The comparison of this example 7 and an example 8 shows that the loadings of the magnesium hydroxide which is a metal hydrate can be lessened, when the loadings of manganese borate are made [many].

[0050] Moreover, if the example 1 of a comparison is seen, even if it will make [many] the loadings of manganese borate, when the loadings of the magnesium hydroxide which is a metal hydrate are made [many], although fire retardancy can be improved remarkably, it turns out that a mechanical strength falls.

[0051] In this invention, the amount of the inorganic flame retarder (metal hydrate) added to a part for an olefin polymer can be decreased, the non halo fire retardancy olefin system resin constituent which is excellent in a mechanical strength and a wear property is made possible, and it becomes an object for machines, and a resin constituent especially effective in the insulator of the insulated wire of a thin meat system for automobiles from the above thing. That is, if the non halo fire retardancy olefin system resin constituent of this invention is used, it can become the high fire retardancy insulated wire which has high intensity and high abrasion resistance.

[0052] And it is little addition of manganese borate about lowering of the reinforcement nature by abundant combination of the magnesium hydroxide which is a metal hydrate, or abrasiveness, and it becomes possible to reduce about 10 - 20% of magnesium-hydroxide addition, and, specifically, lowering of physical properties can be controlled.

[0053]

[Effect of the Invention] Since this invention is constituted as explained above, it does so effectiveness which is indicated below.

[0054] Since manganese borate is blended and constituted in the fire-resistant olefin system resin constituent which comes to mix a metal hydrate to olefin system resin, Even if it reduces the amount of the metal hydrate blended with olefin system resin for improvement in fire retardancy rather than the conventional fire-resistant olefin system resin constituent The fire retardancy of the conventional polyvinyl chloride resin constituent and the fire retardancy more than equivalent can be given, and, moreover, abrasion resistance can be improved rather than the conventional fire-resistant olefin system resin constituent.

[0055] In the olefin system resin 100 weight section, by carrying out the 40 - 120 weight section and boric-acid zinc for a metal hydrate, and carrying out 5-50 weight section combination of 0 - 30 weight section and the manganese borate for 0 - 30 weight section and ammonium polyphosphate The fire retardancy of the conventional polyvinyl chloride resin constituent and the fire retardancy more than equivalent can be given without reducing mechanical reinforcement and extensibility, without using olefin system resin as a principal component, and causing wear-resistant lowering excluding a halogenide.

[0056] Moreover, since the halogenide is not added by the fire-resistant olefin system resin constituent constituted by blending manganese borate with the fire-resistant olefin system resin constituent which comes to mix a metal hydrate to olefin system resin, when it is used for the insulator of an electric wire, even if a fire arises and an insulator burns, powerful toxic gas is not generated in it and an environment is not polluted to it.

[0057] Furthermore, abrasion resistance can be improved rather than the conventional fire-resistant

olefin system resin constituent by blending an ethylene-ethyl acrylate-maleic anhydride or maleic-anhydride graft polyolefine with the fire-resistant olefin system resin constituent which comes to blend a metal hydrate and manganese borate with olefin system resin.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing a scrape test method.

[Drawing 2] It is drawing showing a level fire retardancy test method.

[Description of Notations]

- | | |
|----------|-----------------------------------|
| 1 | Sample |
| 2 | Base |
| 3 | Support fastener |
| 4 | Metal plunger |
| 5 | Ball |
| 6 | Spindle |
| 7 | Energization measuring instrument |
| 11 | Conductor |

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-53787

(43)公開日 平成7年(1995)2月28日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/02	K E C			
C 0 8 K 3/22				
3/38	K E F			
H 0 1 B 3/00		A 9059-5G		
3/44		P 9059-5G		

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-205220

(22)出願日 平成5年(1993)8月19日

(71)出願人 000006895

矢崎総業株式会社

東京都港区三田1丁目4番28号

(72)発明者 川井 民生

静岡県沼津市大岡2771 矢崎電線株式会社
内

(72)発明者 大谷 寛文

静岡県沼津市大岡2771 矢崎電線株式会社
内

(74)代理人 弁理士 小林 保 (外1名)

(54)【発明の名称】 難燃オレフィン系樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 オレフィン系樹脂を主成分として、ハロゲン化合物を含まないで、耐摩耗性の低下を来すことなく、かつ機械的な強度、伸び性を低下させることなく、従来のポリ塩化ビニル樹脂組成物の難燃性と同等以上の難燃性を持たせる。

【構成】 オレフィン系樹脂に金属水和物を混合してなる難燃オレフィン系樹脂組成物に、ホウ酸マンガンを配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オレフィン系樹脂に金属水和物を混合してなる難燃オレフィン系樹脂組成物に、ホウ酸マンガンを配合してなる難燃オレフィン系樹脂組成物。

【請求項2】 オレフィン系樹脂100重量部に、金属水和物を40～120重量部、ホウ酸亜鉛を0～30重量部、ポリリン酸アンモニウムを0～30重量部、ホウ酸マンガンを5～50重量部配合したことを特徴とする難燃オレフィン系樹脂組成物。

【請求項3】 上記難燃オレフィン系樹脂組成物に、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸又は無水マレイン酸グラフトポリオレフィンを配合したことを特徴とする請求項1又は2記載の難燃オレフィン系樹脂組成物。

【請求項4】 上記オレフィン系樹脂は、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン- α オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンのいずれか1種又は2種以上の混合物である請求項1、2又は3記載の難燃オレフィン系樹脂組成物。

【請求項5】 上記金属水和物は、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムのいずれか1種又は2種以上の混合物である請求項1、2、3又は4記載の難燃オレフィン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、機器用、自動車用電線の絶縁材として用いられる熱可塑性樹脂組成物に係り、特に、機器用、自動車用に用いられる薄肉系の絶縁電線の絶縁材として所謂ノンハロ難燃コンパウンドを用い難燃性・耐摩耗性を向上することのできる難燃オレフィン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、優れた合成樹脂が安価に作られるようになり、成形のし易さ、耐久性の良さ等の面で、台所用品等の日用雑貨品のあらゆる製品に用いられるに至っている。特に、加熱により可塑性を呈し、これを冷却すると固化し、またこれを再熱すれば再び可塑性を呈する熱可塑性樹脂組成物が使われている。また、この熱可塑性樹脂組成物は、耐水性に優れているところから地中埋設用の土木シートに用いられる。他面、この熱可塑性樹脂組成物は、電気的性質にすぐれ誘電率が小さく誘電損が少ないため、絶縁体やシースとして導体や絶縁電線の上に被覆して形成される絶縁電線・ケーブル等に用いられている。

【0003】従来、熱可塑性樹脂組成物として、耐電圧及び絶縁抵抗が比較的高く、生産コストが低いところからポリ塩化ビニル樹脂組成物が多く用いられている。ま

た、このポリ塩化ビニル樹脂組成物は、単独で難燃性に優れている。

【0004】ところが、このようなポリ塩化ビニル樹脂組成物を用いた従来の熱可塑性樹脂組成物にあっては、例えば、焼却廃却処分するために電線・ケーブルを燃焼すると、ポリ塩化ビニル樹脂組成物から塩化水素ガスが発生する。この塩化水素ガスは、腐食性ガスであり、有害であるという問題点を有している。

【0005】そこで、近年、ハロゲン化物を用いない絶縁体としてポリエチレン等のオレフィン系樹脂組成物を自動車のワイヤハーネス等、高温を発する箇所の電線・ケーブルの絶縁体に用いる試みがなされている。このオレフィン系樹脂組成物は、単独では難燃性がないため、水酸化マグネシウム等の金属水和物を混合して難燃性を持たせている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなオレフィン系樹脂組成物を主体とした絶縁体は、高度な難燃特性を得るために、水酸化マグネシウム等の金属水和物を多量に混合する必要がある。ところが、水酸化マグネシウム等の金属水和物を多量に混合すると機械的衝撃に対する耐摩耗性が低下するという問題があり、耐摩耗性の低下を抑えようとする混入する水酸化マグネシウム等の金属水和物の量を少なくしなければならない。ところが、水酸化マグネシウム等の金属水和物の配合量を少なくすると、高度な難燃特性を得ることができない。例えば、自動車用のワイヤハーネスの絶縁体等、その使用目的によっては耐摩耗性よりも難燃性に重点を置かねばならない場合もある。この難燃性をオレフィン系樹脂を主成分とする絶縁体を用いた場合にも、従来のポリ塩化ビニル樹脂組成物を絶縁体に用いた場合の難燃性と同等にするには、オレフィン系樹脂に水酸化マグネシウム等の金属水和物を大量に混合しなければならない。ところが、オレフィン系樹脂でポリ塩化ビニル樹脂組成物同様の難燃性を得ようと、金属水和物を大量に配合すると、耐摩耗性が著しく低下してしまうという問題点を有している。

【0007】本発明は、オレフィン系樹脂を主成分とし、ハロゲン化物を含まず、耐摩耗性の低下を来すことなく、機械的な強度、伸び性を低下させることなく、従来のポリ塩化ビニル樹脂組成物の難燃性と同等以上の難燃性を持たせることのできる難燃オレフィン系樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の難燃オレフィン系樹脂組成物においては、オレフィン系樹脂に金属水和物を混合してなる難燃オレフィン系樹脂組成物に、ホウ酸マンガンを配合して構成したものである。

【0009】そして、上記目的を達成するために、本発

明の難燃オレフィン系樹脂組成物においては、オレフィン系樹脂100重量部に、金属水和物を40~120重量部、ホウ酸亜鉛を0~30重量部、ポリリン酸アンモニウムを0~30重量部、ホウ酸マンガンを5~50重量部配合して構成したものである。

【0010】さらに、上記難燃オレフィン系樹脂組成物に、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸又は無水マレイン酸グラフトポリオレフィンを配合するのが好ましい。

【0011】そして、上記オレフィン系樹脂は、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン- α オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンのいずれか1種又は2種以上の混合物で構成するのが良い。

【0012】さらに、上記金属水和物を、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムのいずれか1種又は2種以上の混合物で構成するのが好ましい。

【0013】本発明において、オレフィン系樹脂は、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、エチレン- α オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)、高密度ポリエチレン(HDPE)、ポリプロピレン(PP)等オレフィンポリマーである。金属水和物は、オレフィン系樹脂に用いられる無機系難燃剤で、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等が用いられる。この金属水和物をオレフィン系樹脂に配合することによってオレフィン系樹脂が燃焼し難くなり、燃焼した際に燃え殻を炭化させ保形性を持たせる作用を有している。この金属水和物の配合量を40~120重量部としたのは、金属水和物の配合量が40重量部を下回ると、所望の難燃性(45°傾斜燃焼試験で30秒以内で消炎する)を得られないからであり、金属水和物の配合量が120重量部を超えても難燃性に大きな変化がない割に機械的強度の低下が大きくなるからである。

【0014】ホウ酸亜鉛もまた、ポリオレフィンの難燃剤として使用される。このホウ酸亜鉛は、金属水和物に加えて配合することによって、金属水和物の働きを助長する作用を有している。このホウ酸亜鉛の配合量を0~30重量部としたのは、ポリリン酸アンモニウムの配合量と関係しており、金属水和物の配合量が最も多い場合(120重量部)には、難燃性を強化するためにホウ酸亜鉛の配合を必要としない(0重量部)が、金属水和物の配合量を低く抑えた場合、ポリリン酸アンモニウムの配合量に対応して配合する。ホウ酸亜鉛の配合量を30

重量部としたのは、ポリリン酸アンモニウムの配合を0重量部としたときに、所望の難燃性を得るに必要な最大量である。

【0015】本発明は、ホウ酸マンガンを配合する点に特徴を有している。このホウ酸マンガンは、本発明者らの研究の結果、オレフィン系樹脂に難燃性を持たせると共に、機械的強度、耐摩耗特性を向上する作用を有することを見出した。すなわち、ホウ酸マンガンをオレフィン系樹脂に配合することによってオレフィン系樹脂に配合する金属水和物の配合量を少なくすることができることを見出した。このホウ酸マンガンの配合を5~50重量部としたのは、ホウ酸マンガンの配合量が5重量部を下回ると、金属水和物の配合量を少なくなっているために所望の難燃性(45°傾斜燃焼試験で30秒以内で消炎する)を得られないからであり、ホウ酸マンガンの配合量が50重量部を超えても、難燃性の向上が見られないのと、ホウ酸マンガンの配合量が50重量部を超えても、金属水和物の配合量をこれ以上少なくすることができないからである。

【0016】このホウ酸マンガンに加えてポリリン酸アンモニウムを配合すると、ポリリン酸アンモニウムを配合しない場合よりも難燃性を高度にレベルアップすることができ、ホウ酸マンガンに加えてポリリン酸アンモニウムを配合すると水酸化マグネシウム等の金属水和物の配合量を減少させてもその難燃性を高度に保つことができる。これは、ポリリン酸アンモニウムのリン酸が、燃焼時に反応して、電線に利用した場合に、絶縁体表面を発生ガスによって覆い、絶縁体表面を酸素から遮断する作用を有することによるものと考えられる。

【0017】このポリリン酸アンモニウムの配合量を0~30重量部としたのは、ホウ酸亜鉛の配合量と関係しており、金属水和物の配合量が最も多い場合(120重量部)には、難燃性を強化するためにポリリン酸アンモニウムの配合を必要としない(0重量部)が、金属水和物の配合量を低く抑えた場合、ホウ酸亜鉛の配合量に対応して配合する。ポリリン酸アンモニウムの配合量を30重量部としたのは、ホウ酸亜鉛の配合を0重量部としたときに、所望の難燃性を得るに必要な最大量である。

【0018】なお、必要に応じて、強度性、伸び性、難燃性、耐寒性等の物性を向上するためエチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸又は無水マレイン酸グラフトポリオレフィンを配合する。

【0019】

【作用】オレフィン系樹脂に金属水和物を混合してなる難燃オレフィン系樹脂組成物に、ホウ酸マンガンを配合して構成しているため、オレフィン系樹脂に難燃性の向上のために配合されている金属水和物の量を従来の難燃オレフィン系樹脂組成物よりも減らしても、従来のポリ塩化ビニル樹脂組成物の難燃性と同等以上の難燃性を持たせることのでき、しかも従来の難燃オレフィン系樹脂

組成物よりも耐摩耗性を向上することができる。また、オレフィン系樹脂に金属水和物を混合してなる難燃オレフィン系樹脂組成物に、ホウ酸マンガンを配合して構成される難燃オレフィン系樹脂組成物には、ハロゲン化合物が添加されていないため、電線の絶縁体を使用した場合、火災が生じて絶縁体が燃焼しても毒性の強いガスを発生することがなく、環境を汚染することがない。

【0020】そして、これらの効果を得るためには、オレフィン系樹脂100重量部に、金属水和物を40～120重量部、ホウ酸亜鉛を0～30重量部、ポリリン酸アンモニウムを0～30重量部、ホウ酸マンガンを5～50重量部配合すればよい。さらに、オレフィン系樹脂に金属水和物、ホウ酸マンガンを配合してなる難燃オレフィン系樹脂組成物に、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸又は無水マレイン酸グラフトポリオレフィンを配合することによって、従来の難燃オレフィン系樹脂組成物よりも耐摩耗性を向上することができる。

【0021】

【実施例】以下、本発明に係る難燃オレフィン系樹脂組成物の具体的実施例について比較例、従来例と比較して説明する。

実施例1

本実施例は、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDP E、メルトインデックス2.1、密度0.920)50重量部、エチレン-アクリル酸共重合体(メルトインデックス0.4、EAcot.10%)50重量部に対して、無水マレイン酸グラフトポリオレフィン(具体的には、三菱化成株式会社製 ノバテックAP520H)5重量部、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマ5A)120重量部、ホウ酸マンガンを配合したものである。

【0022】実施例2

本実施例は、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDP E、メルトインデックス2.1、密度0.920)100重量部に対して、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマ5A)80重量部、ポリリン酸アンモニウム(具体的には、住友化学株式会社製 スミセーフP)10重量部、ホウ酸マンガンを配合したものである。

【0023】実施例3

本実施例は、エチレン-アクリル酸共重合体(メルトインデックス0.4、EAcot.10%)100重量部に対して、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマ5A)80重量部、ポリリン酸アンモニウム(具体的には、住友化学株式会社製 スミセーフP)5重量部、ホウ酸マンガンを配合したものである。

【0024】実施例4

本実施例は、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDP E、メルトインデックス2.1、密度0.920)100重量部に対して、無水マレイン酸グラフトポリオレフィン(具体的には、三菱化成株式会社製 ノバテックAP520H)10重量部、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマ5A)100重量部、ホウ酸亜鉛(具体的には、水澤化学株式会社製 FRC-600)10重量部、ポリリン酸アンモニウム(具体的には、住友化学株式会社製 スミセーフP)5重量部、ホウ酸マンガンを配合したものである。

【0025】実施例5

本実施例は、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDP E、メルトインデックス2.1、密度0.920)50重量部、エチレン-アクリル酸共重合体(メルトインデックス0.4、EAcot.10%)20重量部、高密度ポリエチレン(HDPE、メルトインデックス0.3、密度0.954)10重量部に対して、無水マレイン酸グラフトポリオレフィン(具体的には、三菱化成株式会社製 ノバテックAP520H)10重量部、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマ5A)100重量部、ポリリン酸アンモニウム(具体的には、住友化学株式会社製 スミセーフP)30重量部、ホウ酸マンガンを配合したものである。

【0026】実施例6

本実施例は、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDP E、メルトインデックス2.1、密度0.920)50重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA、メルトインデックス1.0、VAcot.33%)50重量部に対して、無水マレイン酸グラフトポリオレフィン(具体的には、三菱化成株式会社製 ノバテックAP520H)3重量部、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマ5A)80重量部、ホウ酸亜鉛(具体的には、水澤化学株式会社製 FRC-600)30重量部、ホウ酸マンガンを配合したものである。

【0027】実施例7

本実施例は、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDP E、メルトインデックス2.1、密度0.920)50重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA、メルトインデックス1.0、VAcot.33%)50重量部に対して、無水マレイン酸グラフトポリオレフィン(具体的には、三菱化成株式会社製 ノバテックAP520H)3重量部、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマ5A)80重量部、ポリリン酸アンモニウム(具体的には、住友化学株式会社製 スミ

セーフP) 20重量部、ホウ酸マンガ(具体的には、菊池色素株式会社製 ホウ酸マンガ) 25重量部を配合したものである。

【0028】実施例8

本実施例は、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE、メルトインデックス2.1、密度0.920) 40重量部、高密度ポリエチレン(HDPE、メルトインデックス0.3、密度0.954) 30重量部に対して、無水マレイン酸グラフトポリオレフィン(具体的には、三菱化成株式会社製 ノバテックAP520H) 30重量部、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマ5A) 40重量部、ホウ酸マンガ(具体的には、菊池色素株式会社製 ホウ酸マンガ) 50重量部を配合したものである。

【0029】比較例1

比較例1は、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE、メルトインデックス2.1、密度0.920) 50重量部、エチレン-アクリル酸共重合体(メルトインデックス0.4、EAcot.10%) 20重量部、高密度ポリエチレン(HDPE、メルトインデックス0.3、密度0.954) 10重量部に対して、無水マレイン酸グラフトポリオレフィン(具体的には、三菱化成株式会社製 ノバテックAP520H) 10重量部、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマ5A) 130重量部、ホウ酸亜鉛(具体的には、水澤化学株式会社製 FRC-600) 35重量部、ポリリン酸アンモニウム(具体的には、住友化学株式会社製 スミセーフP) 35重量部、ホウ酸マンガ(具体的には、菊池色素株式会社製 ホウ酸マンガ) 55重量部を配合したものである。

【0030】比較例2

比較例2は、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE、メルトインデックス2.1、密度0.920) 100重量部に対して、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマ5A) 130重量部、ポリリン酸アンモニウム(具体的には、住友化学株式会社製 スミセーフP) 35重量部、ホウ酸マンガ(具体的には、菊池色素株式会社製 ホウ酸マンガ) 10重量部を配合したものである。

【0031】比較例3

比較例3は、エチレン-アクリル酸共重合体(メルトインデックス0.4、EAcot.10%) 100重量部に対して、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマ5A) 30重量部、ホウ酸マンガ(具体的には、菊池色素株式会社製 ホウ酸マンガ) 3重量部を配合したものである。

【0032】従来例1

従来例1は、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE、メルトインデックス2.1、密度0.920) 100重量部に対して、無水マレイン酸グラフトポリオレフ

イン(具体的には、三菱化成株式会社製 ノバテックAP520H) 10重量部、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマ5A) 150重量部を配合したものである。

【0033】従来例2

従来例2は、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE、メルトインデックス2.1、密度0.920) 50重量部、エチレン-アクリル酸共重合体(メルトインデックス0.4、EAcot.10%) 50重量部に対して、無水マレイン酸グラフトポリオレフィン(具体的には、三菱化成株式会社製 ノバテックAP520H) 5重量部、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマ5A) 120重量部、ホウ酸亜鉛(具体的には、水澤化学株式会社製 FRC-600) 10重量部を配合したものである。

【0034】従来例3

従来例3は、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE、メルトインデックス2.1、密度0.920) 50重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA、メルトインデックス1.0、VAcot.33%) 50重量部に対して、無水マレイン酸グラフトポリオレフィン(具体的には、三菱化成株式会社製 ノバテックAP520H) 3重量部、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマ5A) 80重量部を配合したものである。

【0035】従来例4

従来例4は、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE、メルトインデックス2.1、密度0.920) 70重量部、高密度ポリエチレン(HDPE、メルトインデックス0.3、密度0.954) 30重量部に対して、水酸化マグネシウム(具体的には、協和化学株式会社製 キスマ5A) 135重量部を配合したものである。

【0036】これらの実施例に基づく難燃オレフィン系樹脂組成物のそれぞれについて、1.0mm厚のプレスシートを作成し、引張強さ(MPa)、伸び(%)を測定し、また、これらの実施例に基づく難燃オレフィン系樹脂組成物のそれぞれを、0.4mm厚の絶縁体として電線に被覆して自動車用低圧電線(AV線)を作成し、スクレーブ試験と、45°傾斜燃焼試験による難燃性(消炎時間)を測定した。その比較結果が表1に示してある。

【0037】また、これらの比較例に基づく難燃オレフィン系樹脂組成物、及び従来例に基づく難燃オレフィン系樹脂組成物のそれぞれについて、1.0mm厚のプレスシートを作成し、引張強さ(MPa)、伸び(%)を測定し、また、これら比較例及び従来例に基づく難燃オレフィン系樹脂組成物のそれぞれを、0.4mm厚の絶縁体として電線に被覆して自動車用低圧電線(AV線)を作成し、スクレーブ試験と、45°傾斜燃焼試験による難燃性(消炎時間)を測定した。その比較結果が表2

に示してある。

【0038】表 1

項 目	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
直鎖状低密度ポリエチレン	50	100	—	100	50	50	50	40
エチレン-アクリル酸共重合体	50	—	100	—	20	—	—	—
エチレン-酢酸ビニル共重合体	—	—	—	—	—	—	50	—
高密度ポリエチレン	—	—	—	—	10	50	—	30
無水マレイン酸グラフトポリエチレン	5	—	—	10	10	3	3	30
水酸化マグネシウム	120	80	80	100	100	80	80	40
ホウ酸亜鉛	—	—	—	10	—	30	—	—
ポリリン酸アンモニウム	—	10	5	5	30	—	20	—
ホウ酸マンガン	5	5	10	10	15	15	25	50
引張強さ (MPa)	13.0	16.0	14.5	12.0	11.0	12.0	12.5	15.0
伸び (%)	250	370	380	300	350	350	400	400
スクレープ試験 (回) 7N	330	360	370	350	330	330	360	320
45° 傾斜燃焼試験 (秒)	15	12	15	9	5	13	10	20

単 位: 重 量 部

表 2

項 目	従 来 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
直鎖状低密度ポリエチレン	100	50	50	70	50	100	—
エチレン—アクリル酸共重合体	—	50	—	—	20	—	100
エチレン—酢酸ビニル共重合体	—	—	50	—	—	—	—
高密度ポリエチレン	—	—	—	30	10	—	—
無水マレイン酸グラフトポリエチレン	10	5	3	—	10	—	—
水酸化マグネシウム	150	120	80	135	130	130	30
ホウ酸亜鉛	—	10	—	—	35	—	—
ポリリン酸アンモニウム	—	—	—	5	35	35	—
ホウ酸マンガン	—	—	—	—	55	10	3
引張強さ (MPa)	9.5	13.0	15.5	8.5	5.0	3.0	17.0
伸び (%)	125	250	430	105	10	15	430
スクレーブ試験 (回) 7N	180	335	380	100	5	8	400
45° 傾斜燃焼試験 (秒)	10	40	50	15	1	4	50

単位:重量部

この表1、表2中の引張強さ (MPa) は、どの程度の力 (MPa) で引っ張ったときに引き千切れるかを示したものである。すなわち、この引張強さによって機械的強度が判る。また、表1、表2中の伸び (%) は、一定の力で引っ張って伸びる伸び具合を示したものである。引張強さ (MPa) の目標値は、10MPa以上で、伸び (%) の目標値は、125%以上である。

【0039】この表1、表2中のスクレーブ試験は、図1に示す如き要領で行われる。すなわち、750mmに切り取った試料1を台2の上に設けられている支持固定具3に支持固定する。この支持固定具3に支持固定された試料1の絶縁体の上にメタルプランジャ4を接し、このメタルプランジャ4を50～60回/分の速さで100mmの往復運動をさせ、メタルプランジャ4の先端が絶縁体を破り導体に接触するまでメタルプランジャ4の往復運動を繰り返し行う。このメタルプランジャ4の先端には、JIS・H・5501 (超硬合金) に規定されたG種2号相当のタングステンカーバイトを使用したφ0.45±0.01mmの球5が取り付けられている。また、メタルプランジャ4の後端には、7N (714g) の錘6が取り付けられている。したがって、メタル

プランジャ4が50～60回/分の速さで100mmの往復運動している間、メタルプランジャ4の先端の球5には、7N (714g) の荷重が掛かっている。

【0040】また、支持固定具3に支持固定された試料1の一端の導体11とメタルプランジャ4とは、通電測定器7を介して接続されている。この通電測定器7は、試料1の絶縁体の上を7N (714g) の荷重を掛けながらメタルプランジャ4を50～60回/分の速さで100mmの往復運動をさせることにより、メタルプランジャ4の先端の球5の往復運動によって試料1の絶縁体を摩耗させ、メタルプランジャ4の先端の球5が絶縁体を破って導体に接触した時点を検出するものである。したがって、試料1の絶縁体の摩耗特性試験は、メタルプランジャ4の先端の球5が試料1の絶縁体を破り試料1の導体11に接触するまでメタルプランジャ4の往復運動を50～60回/分の速さで繰り返し行い、球5が導体11に接触した時点までの往復回数を測定することにより行う。このスクレーブ試験は、1つの試料1について1箇所の測定を行った後、この試料1を100mm移動して、時計方向に90度回転させて固定し、再び同様の試験を行い、再び同様の操作を行って再び試験を行

うということを4回行う。すなわち、1つの試料1に対して4回測定して、各測定値の内の最も低い値をもって当該試料の測定値とする。測定結果は、すべてメタルブラランジャ4の先端の球5を50～60回/分の速さで100mmの往復運動をさせて、往復を1回とし、絶縁体が摩耗して球5が試料1の導体11に接触した時点までの往復回数で表示してある。

【0041】また、表1、表2中の45°傾斜燃焼試験は、日本工業規格JISC3005の難燃試験を基本にして、試料を45°傾斜させて行ったものである。すなわち、図2に示すように、完成品(0.4mm厚の絶縁体として電線に被覆して作成した自動車用低圧電線)から採取した長さ約300mmの試料を、45°傾斜させて維持し、還元炎の先端を、試料の過端部の下側に、30秒以内で試料が燃焼を開始するまで当て、燃焼を開始すると炎を静かに取り去り、その後の試料の燃焼の程度を調べる。すなわち、炎を静かに取り去った後、独立して燃焼し始めた試料の燃焼が終了(消炎)するまでの時間を調べたものである。すなわち、一旦独立して燃焼し始めた試料を自然に放置することによって消炎するまでの時間は、試料の難燃性を示し、消炎するまでの時間が短いほど難燃性が高いことを示している。

【0042】耐スクレープ性の目標値(ポリ塩化ビニル樹脂組成物を絶縁体として用いた場合の規格値)は、300回で、45°傾斜燃焼試験の目標値(ポリ塩化ビニル樹脂組成物を絶縁体として用いた場合の規格値)は、炎を静かに取り去った後、消炎するまでの時間が30sec以内である。

【0043】表1の実施例1～実施例8は、引張強さが11.0～16.0MPa、伸びが250～400%、耐スクレープ性が300～370回、45°傾斜燃焼試験による難燃性が5～20秒といずれも目標値を上回っている。これに対し、比較例1～比較例3は、引張強さについては、比較例3が17.0MPaと目標値(10MPa)を上回っているも、比較例1、比較例2が5.0MPa、3.0MPaといずれも目標値を大きく下回っている。伸びについては、比較例3が430%と目標値(125%)を上回っているも、比較例1、比較例2が10%、15%といずれも目標値を大きく下回っている。また、耐スクレープ性については、比較例3が400回と目標値(300回)を上回っているも、比較例1、比較例2が5回、8回といずれも目標値を著しく下回っている。45°傾斜燃焼試験による難燃性については、比較例1、比較例2が1秒、4秒と目標値(30秒以内)を上回っているも、比較例3が50秒以上と目標値を下回っている。また、従来例1～従来例4は、引張強さについては、従来例2が13.0MPaと目標値(10MPa)を上回っているも、従来例1、従来例3、従来例4が9.5MPa、5.5MPa、8.5MPaといずれも目標値を下回っている。伸びについて

は、従来例1～従来例3が、125%、250%、430%と目標値(125%)を上回っているも、従来例4が105%と目標値を下回っている。耐スクレープ性については、従来例2、従来例3が335回、380回と目標値(300回)を上回っているも、従来例1、従来例4が180回、100回といずれも目標値を著しく下回っている。45°傾斜燃焼試験による難燃性については、従来例1、従来例4が10秒、15秒と目標値(30秒以内)を上回っているも、従来例2、従来例3が40秒、50秒以上と目標値を下回っている。

【0044】実施例1と従来例2とを比較してみると、その成分組成は、実施例1がホウ酸マンガンを5重量部配合してホウ酸亜鉛を全く配合していないのに対し、従来例2がホウ酸亜鉛を10重量部配合してホウ酸マンガンを全く配合していない点が異なるのみで、他の成分組成は、全く同一である。この実施例1と従来例2の試験結果をみると、引張強さは、実施例1、従来例2共に13.0MPaと同一であり、伸びは、実施例1、従来例2共に250%と同一の結果が出ている。

【0045】また、耐スクレープ性は、実施例1が330回で、従来例2が335回とほぼ同じ値を示している。すなわち、機械的強度においては、共に同等の強度を有しているといえることができる。また、45°傾斜燃焼試験による難燃性の結果は、実施例1が15秒であるのに対し、従来例2が40秒となっている。すなわち、難燃性においては、実施例1が従来例2に比して著しく顕著な難燃性向上の効果を上げていることが判る。そして、この難燃性の向上には、ホウ酸マンガが大きく作用していることが、従来例2にホウ酸マンガンを全く配合していないことから明瞭に理解できる。

【0046】実施例2と実施例3とを比較すると、ポリリン酸アンモニウムの作用が理解される。すなわち、実施例2と実施例3とは、実施例2がポリリン酸アンモニウム10重量部、ホウ酸マンガ5重量部配合しているのに対し、実施例3がポリリン酸アンモニウムが実施例2の半分の量で、ホウ酸マンガが実施例2の倍の量で配合してある。この実施例2、実施例3の試験結果を見ると、引張強さは、実施例2が16.0MPaで、実施例3が14.5MPaとなっており、共に引張強さ(MPa)の目標値である10MPa以上になっているが、実施例2の方が引張強度を有していることが判る。また、伸びは、実施例2が370%で、実施例3が380%となっており、共に伸び(%)の目標値である125%以上を有しているが、実施例3の方が若干伸びが良いことが判る。さらに、耐スクレープ性は、実施例2が360回で、実施例3が370回とほぼ同じ値を示しており、共に耐スクレープ性の目標値である300回を遥かに超えていることが判る。すなわち、機械的強度においては、共に同等の強度を有しているといえることができる。次に、45°傾斜燃焼試験による難燃性の結果は、

実施例 2 が 12 秒であるのに対し、実施例 3 が 15 秒となっており、45° 傾斜燃焼試験の目標値である 30 秒以内を十分にクリアしている。この実施例 2 と実施例 3 の比較から、ポリリン酸アンモニウムを配合することにより引張強さ、難燃性を向上し、ホウ酸マンガンを配合することにより伸び、耐スクレープ性を向上させることができることが判る。

【0047】実施例 3 と実施例 4 とを比較すると、実施例 3 と実施例 4 は、ポリリン酸アンモニウム、ホウ酸マンガンの配合量が同じで、実施例 4 は、金属水和物である水酸化マグネシウムの配合量を多くし、無水アレイン酸グラフトポリエチレンとホウ酸亜鉛を配合したものである。この実施例 3 と実施例 4 の試験結果を見ると、実施例 4 は、実施例 3 に比して、45° 傾斜燃焼試験による難燃性が大幅に向上しているが、引張強さ、伸び、耐スクレープ性のいずれもが目標値を超えているが、実施例 3 よりも低下をきたしていることが判る。

【0048】実施例 5 と実施例 6 とを比較すると、実施例 5 はホウ酸亜鉛を配合しないでポリリン酸アンモニウムを 30 重量部配合するものであるのに対し、実施例 6 はポリリン酸アンモニウムを配合しないでホウ酸亜鉛を 30 重量部配合するものである。また、実施例 5 と実施例 6 の金属水和物である水酸化マグネシウムの配合量は、実施例 6 よりも実施例 5 の方が多くなっている。この実施例 5 と実施例 6 の試験結果を見ると、実施例 6 の方が、実施例 5 よりも 45° 傾斜燃焼試験による難燃性が劣るものの、引張強さ、伸び、耐スクレープ性のいずれもが勝っている。このことからポリリン酸アンモニウムの添加が機械的強度を向上する作用を有していることが判る。

【0049】実施例 7 と実施例 8 を見ると、ホウ酸マンガンを 25 重量部、50 重量部と多量に配合すると、引張強さが 12.5 MPa から 15.0 MPa と変化しているのが判る。そして、伸びは、実施例 7、実施例 8 共に 400% で、耐スクレープ性は、実施例 7 が 360 回、実施例 8 が 320 回と若干の差異があるが、この差は、実施例 7 にポリリン酸アンモニウムの添加があることによるものと理解される。一方、45° 傾斜燃焼試験による難燃性においては、実施例 7 が 10 秒であるのに対し、実施例 8 が 20 秒と異なっているが、この差は、実施例 7 に配合される金属水和物である水酸化マグネシウムの配合量（80 重量部）と、実施例 8 に配合される金属水和物である水酸化マグネシウムの配合量（40 重量部）との差によるものである。この実施例 7 と実施例 8 の比較から、ホウ酸マンガンの配合量を多くすると、金属水和物である水酸化マグネシウムの配合量を少なくすることができることが判る。

【0050】また、比較例 1 を見ると、ホウ酸マンガンの配合量を多くしても、金属水和物である水酸化マグネシウムの配合量を多くすると、難燃性を著しく向上する

ことができるが機械的強度が低下することが判る。

【0051】以上のことから、本発明においては、オレフィンポリマー分に添加する無機難燃剤（金属水和物）の量を減少させることができ、機械的強度、摩耗特性の優れたノンハロ難燃オレフィン系樹脂組成物を可能にし、機械用、自動車用の特に薄肉系の絶縁電線の絶縁体に有効な樹脂組成物となる。すなわち、本発明のノンハロ難燃オレフィン系樹脂組成物を用いると、高強度、高耐摩耗性を有する高難燃絶縁電線となり得る。

【0052】そして、具体的には、金属水和物である水酸化マグネシウムの多量配合による強度性や摩耗性の低下をホウ酸マンガンの少量添加で、約 10～20% の水酸化マグネシウム添加量を減らすことが可能となり、物性の低下を抑制することができる。

【0053】

【発明の効果】本発明は、以上説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

【0054】オレフィン系樹脂に金属水和物を混合してなる難燃オレフィン系樹脂組成物に、ホウ酸マンガンを配合して構成しているため、オレフィン系樹脂に難燃性の向上のために配合されている金属水和物の量を従来の難燃オレフィン系樹脂組成物よりも減らしても、従来のポリ塩化ビニル樹脂組成物の難燃性と同等以上の難燃性を持たせることのでき、しかも従来の難燃オレフィン系樹脂組成物よりも耐摩耗性を向上することができる。

【0055】オレフィン系樹脂 100 重量部に、金属水和物を 40～120 重量部、ホウ酸亜鉛を 0～30 重量部、ポリリン酸アンモニウムを 0～30 重量部、ホウ酸マンガンを 5～50 重量部配合することによって、オレフィン系樹脂を主成分とし、ハロゲン化物を含まず、耐摩耗性の低下を来すことなく、機械的な強度、伸び性を低下させることなく、従来のポリ塩化ビニル樹脂組成物の難燃性と同等以上の難燃性を持たせることができる。

【0056】また、オレフィン系樹脂に金属水和物を混合してなる難燃オレフィン系樹脂組成物に、ホウ酸マンガンを配合して構成される難燃オレフィン系樹脂組成物には、ハロゲン化物が添加されていないため、電線の絶縁体を使用した場合、火災が生じて絶縁体が燃焼しても毒性の強いガスを発生することがなく、環境を汚染することがない。

【0057】さらに、オレフィン系樹脂に金属水和物、ホウ酸マンガンを配合してなる難燃オレフィン系樹脂組成物に、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸又は無水マレイン酸グラフトポリオレフィンを配合することによって、従来の難燃オレフィン系樹脂組成物よりも耐摩耗性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】スクレープ試験方法を示す図である。

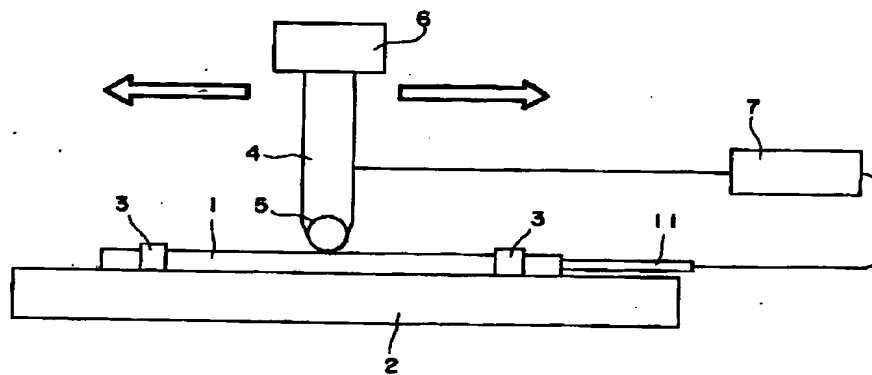
【図 2】水平難燃試験方法を示す図である。

【符号の説明】

1
 試料
 2
 台
 3
 支持固定具
 4
 メタルブランジャ

5
 球
 6
 錘
 7
 通電測定器
 11
 導体

【図 1】



【図 2】

